

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004375

International filing date: 07 March 2005 (07.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-65417  
Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 3月 9日

出願番号  
Application Number: 特願2004-065417

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

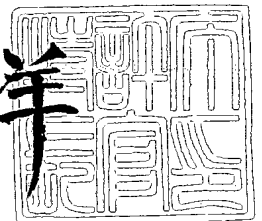
J P 2 0 0 4 - 0 6 5 4 1 7

出願人  
Applicant(s): 帝人デュポンフィルム株式会社

2005年 4月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P37495  
【提出日】 平成16年 3月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B32B 27/36  
【発明者】  
    【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内  
    【氏名】 浅井 真人  
【特許出願人】  
    【識別番号】 301020226  
    【氏名又は名称】 帝人デュポンフィルム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099678  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三原 秀子  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 135162  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0203438

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基材フィルムの片面に、有機／無機複合微粒子を、沸点 1 0 0 ℃ 以上の水と混和できる有機溶剤にて希釈した塗液を塗布し、それを乾燥・硬化させて、層の内部及び表面に空隙を有する低屈折率層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 2】**

有機溶剤が、ケトン系有機溶剤である請求項 1 記載の反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 3】**

低屈折率層が、フッ素原子と珪素原子とを含有する請求項 1 に記載の反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 4】**

有機／無機複合微粒子が、無機酸化物粒子とその表面を修飾する有機化合物または有機化合物と無機化合物との複合化合物とからなる請求項 1 記載の反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 5】**

無機酸化物粒子が、S i、A l、T i および Z r からなる群より選ばれる 1 種の金属の酸化物からなる請求項 4 記載の反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 6】**

有機／無機複合微粒子の平均粒径が、5 ～ 2 0 0 n m の範囲にある請求項 1 記載の反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 7】**

無機酸化物粒子の表面を修飾する有機化合物が、アルキル系ポリマー、ウレタン結合を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、エーテル結合を有するポリマーおよびアクリル系ポリマーからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 4 記載の反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 8】**

無機酸化物粒子の表面を修飾する有機化合物が、少なくとも一つのアルコキシ基を持つポリシロキサン基を有する請求項 6 記載の反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 9】**

沸点 1 0 0 ℃ 以上の水と混和できる有機溶剤の塗液中の割合が、塗液の重量を基準として、少なくとも 7 0 % 以上であり、塗液中の固形分濃度が、0 . 5 ～ 1 0 % の範囲にある請求項 1 記載の反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 1 0】**

基材フィルムの片面に、ハードコート層を形成し、ハードコート層が形成された基材フィルムに低屈折率層を形成する請求項 1 記載の反射防止フィルムの製造方法。

**【請求項 1 1】**

基材フィルムおよびその片面に形成された低屈折率層とからなり、該低屈折率層が、有機／無機複合微粒子からなり、層の内部及び表面に空隙を有し、かつ屈折率が 1 . 1 0 ～ 1 . 2 9 の範囲にあることを特徴とする反射防止フィルム。

**【請求項 1 2】**

低屈折率層がフッ素原子と珪素原子とを含有する請求項 1 1 に記載の反射防止フィルム。

**【請求項 1 3】**

基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレートおよびトリアセチルセルロースからなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなる請求項 1 1 に記載の反射防止フィルム。

**【請求項 1 4】**

低屈折率層の厚みが、1 0 ～ 1 5 0 n m の範囲にある請求項 1 1 記載の反射防止フィルム。

**【請求項 1 5】**

基材フィルムと低屈折率層の間または基材フィルムの低屈折率層が形成されていない側

に、さらにハードコート層が形成されている請求項 1 1 記載の反射防止フィルム。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】反射防止フィルムおよびその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は反射防止フィルムに関し、さらに詳しくは液晶ディスプレイ（LCD）、有機ELディスプレイ、PDPなどの表面の反射防止フィルムとして、またデバイス内部の光学部材に貼り付けて光線透過率上昇フィルターとして用いられる反射防止フィルムに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来反射防止機能コーティングはディスプレイを形成する基板上に直接形成されることが多かったが、近年ディスプレイのフラット化に伴い、反射防止機能を持ったフィルムをディスプレイ表面もしくはディスプレイを保護もしくはフィルター機能を目的とした前面板に貼り付けるのが一般的となっている。反射防止フィルムを形成する技術としては溶液をフィルム上に塗布後乾燥して積層していく湿式塗布法と、スパッタリング・蒸着等による乾式法によるものがあるが、前者は精度良く塗膜厚みを再現して積層していくのが困難であり、後者の方法は、精度は高いが真空を利用するために生産コストが高くなる、生産性が低いといった問題があった。これらの問題を解決するためには光学干渉によって反射防止機能を発現するための層の数をなるべく少なくした上で湿式塗布を行うのが有効であるが、それを実現するためには湿式塗布が可能な十分に屈折率の低い層構成材料が必要となる。

## 【0003】

このような材料の例として、例えば特開平10-182745号公報には特定構造の含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルを含有する単量体組成物を重合させてなる低屈折率材料が示されている。また、特開2001-262011号公報には含フッ素（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリロキシ基を有するシランカップリング剤及びフッ素含有シランカップリング剤によって編成されたコロイダルシリカとを特定割合で含む含フッ素硬化性塗液に関し、高い表面硬度を有し、低反射率で各種基材表面等に使用可能であることが開示されている。また、特開2003-202406号公報には加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／または加水分解物からなるシリコンレジンと平均粒径が5nm～2μmで且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング剤組成物の硬化被膜層を反射防止フィルムに適用できることが示されている。

## 【0004】

さらにまた、特開2003-292805号公報には無機系化合物と有機系化合物との複合微粒子を含んでなる低屈折率組成物であって、該有機系化合物は分子量1000以上のものを必須としてなる場合に低屈折率材料として好適に用いることができると示されている。しかしながら、本公報で提案されている低屈折率層の屈折率は1.3を超えるようなものしかなかった。

## 【0005】

このようにこれまで多くの物質が低屈折材料として検討されていたが、1層の塗工で十分な反射防止効果を得るに足る低い屈折率を実現できる材料、塗工方法にはまだ検討の余地が残されていた。また湿式の塗工によって空隙を有する低屈折率層を形成するようなコーティング材料は用いる溶媒の種類によって影響を受けやすく、コーティング組成物として溶媒の選択が非常に重要であるが、これまで関連する報告が無かった。

## 【0006】

【特許文献1】特開平10-182745号公報

【特許文献2】特開2001-262011号公報

【特許文献3】特開2003-202406号公報

【特許文献4】特開2003-292805号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、低屈折率層を形成する材料を変更することなく屈折率が調整できる反射防止フィルムの製造方法および該調整によって、従来対比より低い屈折率層を実現することで例えば1層の反射防止膜のみによって十分な反射防止性能を有する、反射防止フィルムの提供にある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは反射防止膜に湿式塗布にて用いることのできる低屈折率材料について種々検討した結果、無機系化合物と有機系化合物との複合微粒子およびバインダー成分を用いて低屈折率層を形成する際に、コーティングに用いる溶媒として、特定の溶媒を選択することで、低屈折率層を形成する材質を変えなくても、形成される層の屈折率を任意に調整できることを見出し、さらに、その調整の仕方によっては、従来では達成し得なかった極めて屈折率の低い層も形成できることを見出し、本発明に到達した。

## 【0009】

かくして本発明によれば、本発明の目的は、基材フィルムの片面に、有機／無機複合微粒子を、沸点100℃以上の水と混和できる有機溶剤にて希釈した塗液を塗布し、それを乾燥・硬化させて、層の内部及び表面に空隙を有する低屈折率層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法によって達成される。

## 【0010】

また、本発明によれば、本発明の好ましい態様として、有機溶剤が、ケトン系有機溶剤であること、低屈折率層が、フッ素原子と珪素原子とを含有すること、有機／無機複合微粒子が、無機酸化物粒子とその表面を修飾する有機化合物または有機化合物と無機化合物との複合化合物とからなること、無機酸化物粒子が、Si、Al、TiおよびZrからなる群より選ばれる1種の金属の酸化物からなること、有機／無機複合微粒子の平均粒径が、5～200nmの範囲にあること、無機酸化物粒子の表面を修飾する有機化合物が、アルキル系ポリマー、ウレタン結合を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、エーテル結合を有するポリマーおよびアクリル系ポリマーからなる群より選ばれた少なくとも1種であること、特にこれらのポリマーが、少なくとも一つのアルコキシ基を持つポリシロキサン基を有すること、沸点100℃以上の水と混和できる有機溶剤の塗液中の割合が、塗液の重量を基準として、少なくとも70%であること、塗液中の固形分濃度が、塗液の重量を基準として、0.5～10%の範囲にあること、基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレー、ポリエチレンナフタレートおよびトリアセチルセルロースからなる群より選ばれた少なくとも1種からなることおよび基材フィルムの片面に、ハードコート層を形成し、ハードコート層が形成された基材フィルムに低屈折率層を形成することの少なくともいずれかを具備する反射防止フィルムの製造方法も提供される。

## 【0011】

さらにまた、本発明によれば、基材フィルムおよびその片面に形成された低屈折率層とからなり、該低屈折率層が、有機／無機複合微粒子とからなり、層の内部及び表面に空隙を有する屈折率が1.10～1.29の低屈折率層である反射防止フィルムも提供される。なお、本発明の反射防止フィルムは、その好ましい態様として、低屈折率層がフッ素原子と珪素原子の両方を含有すること、基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレートおよびトリアセチルセルロースからなる群より選ばれた少なくとも1種からなること、低屈折率層の厚みが、10～150nmの範囲にあること、および基材フィルムと低屈折率層の間または基材フィルムの低屈折率層が形成されていない側に、さらにハードコート層が形成されていることの少なくともいずれかを具備する反射防止フィルムも包含するものである。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、同一のコーティング液を特定の溶媒で固形分濃度を調整して希釈した後塗工してやることで得られる低屈折率層の屈折率が調整でき、その効果を利用することで各種基材フィルムの屈折率に適合させた屈折率を得ることで高性能な反射防止フィルムを提供することが可能となる。このことは下地の屈折率に関わらず1種類のコーティング材料からの1層のコーティングのみでの高性能反射防止フィルムの生産を可能とし、その生産性を従来の製法より飛躍的に向上させることができる。しかも、従来では達成し得なかったような低い屈折率の低屈折率層を形成することも可能となり、その工業的価値はきわめて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の反射防止フィルムについて、まず、図1および図2を用いて説明する、図1および図2は、本発明の反射防止フィルムの層構成を示す概略図である。図1および図2中の、符号1は空隙を有する低屈折率層、符号2は基材フィルム、符号3はハードコート層を表す。なお、本発明は、これらの図1および図2の反射防止フィルムに限定されず、他の機能層などを設けたものも含まれることは容易に理解される。

【0014】

本発明で用いられる低屈折率層の形態としては、有機化合物または有機化合物と無機化合物の複合化合物中に無機微粒子が分散されている形態、有機化合物または有機化合物と無機化合物の複合化合物によって表面もしくは内部が改質された無機微粒子を含有している形態、一部無機成分によって変性された有機化合物が層を形成している形態、有機物質と無機物質が縮合等によって直接結合した複合化合物が層を形成している形態、およびこれらの組み合わせによる形態があげられる。これらの中でも有機化合物もしくは有機／無機複合化合物によって表面もしくは内部を改質された無機化合物微粒子が、有機化合物、無機化合物もしくはそれらの複合化合物からなるバインダー成分に分散されていることが望ましい。また分散された無機化合物微粒子は、分散後に自身が持つ官能基を介して表面もしくは内部を改質する有機化合物または有機化合物と無機化合物の複合化合物もしくはこれら粒子を層内で固定せしめる成分と化学結合を形成してもよい。

【0015】

本発明において用いられる低屈折率層はフッ素原子を含有することが好ましい。フッ素原子を含有する形態は、特に限定されないが、例えば無機微粒子を改質する有機化合物、有機／無機複合化合物に含有されるのが好ましい。フッ素原子を含有する化合物の主成分としては有機化合物、無機化合物のどちらかに特に限定されるものではないが、フッ素原子を有する単量体を含む単量体成分を重合して得られる重合体であることが好ましい。フッ素原子を含む単量体としては、例えばパーフルオロアルキル基を有する有機化合物、または構造の一部にパーフルオロ基を含有する金属アルコキシド、もしくは構造の一部にパーフルオロアルキル基を持つ有機／無機複合体などがあげられる。パーフルオロアルキル基としてはパーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロテトラデシル基が好適である。このような単量体は1種または2種以上を用いることができる。これらフッ素原子を含む化合物は低屈折率層に含有された有機／無機複合化合物中でも良いし、それら粒子を固定するバインダー成分に含有されていても良い。

【0016】

また、本発明において用いられる低屈折率層は、珪素原子を含有することが好ましい。珪素を含有する形態は、特に限定されないが、例えば無機微粒子を改質する有機化合物、有機／無機複合化合物に含有されるのが好ましい。また、モノマー／ポリマーどちらの形態でも構わない。例としては珪素主鎖ポリマー、シランカップリング剤、およびシランカップリング剤の部分加水分解物または加水分解物の縮合によって得られた珪素酸化物ポリマーなどがあげられる。



## 【0017】

本発明において低屈折率層を形成する有機／無機複合化合物粒子は無機酸化物の粒子を有機化合物もしくは有機／無機複合化合物で修飾したものが好ましい。ここで無機酸化物とは金属元素が主に酸素原子とその結合を介して三次元のネットワークを構成した化合物を意味する。無機酸化物を構成する金属元素としては元素周期律表Ⅰ～Ⅵ族から選ばれる1種以上の元素が好ましく、さらに好ましくは元素周期律表Ⅰ～Ⅴ族から選ばれる1種以上の元素である。これらの中でもSi、Al、Ti、Zrからなる一群より選ばれる1種以上の元素である。中でも最も好ましいのは屈折率の調整、化学的安定性などの点からSi元素である。これら無機化合物微粒子は金属アルコキシドの部分加水分解物もしくは加水分解物の縮合によって形成されるものが好ましい。この場合金属アルコキシドとは上述のような元素から選ばれた金属元素に-O-Rの形の結合によって有機成分が結合された物質を意味する。このときRはメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基が好適である。このようにして形成された無機化合物微粒子は一部に水酸基や、無機微粒子を製造する際に残存した官能基を含んでいてもよい。具体的にはアルコキシ基を含有することが好ましく、該アルコキシ基は微粒子と、後述の無機微粒子を改質する目的の有機化合物やバインダー成分の有機化合物、無機化合物、有機／無機複合化合物との親和性を向上させたり、2者の間に化学結合を形成させることができる。また、有機溶媒中での該無機微粒子の分散性を向上させる作用がある。金属アルコキシドはその金属元素の価数に応じて官能基を有するが、本発明においてはアルコキシ基を3～4個含有した金属アルコキシドが好ましい。

## 【0018】

本発明において、有機／無機複合化合物粒子の粒径は、5～200nmの範囲であることが好ましい。5nm未満であると粒子の表面エネルギーが高くなるために塗液中で凝集しやすくなり、200nm以上であると得られたコーティング膜の透明性が十分でなくなる。

## 【0019】

有機／無機複合化合物微粒子を形成するために用いられる上述の無機酸化物粒子を改質する、有機化合物もしくは有機／無機複合化合物（以下表面改質剤と称することがある）は、有機成分を主鎖、主鎖の一部、側鎖に持つ物質を意味する。有機成分としてはアルキル系ポリマー、ウレタン結合を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、エーテル結合を有するポリマー、アクリル系のポリマーなどがあげられる。これらの中でも、屈折率の調整がしやすく、透明性に優れる点から、アクリル系のポリマーが好ましい。また、該表面改質剤は、少なくとも一つのポリシロキサン基を有し、かつ該ポリシロキサン基中には一つ以上のアルコキシ基を含有することが分散性などの観点から好ましい。アルコキシ基の例としては上述と同様の基である。またかかる表面改質剤は前述の通りフッ素元素を含有することが好ましい。フッ素元素を含有する形態としては前述の通りである。

## 【0020】

かかる有機／無機複合化合物粒子を低屈折率層内に固定せしめる成分としては、下記式で示される化合物が望ましい。

[化1]



## 【0021】

ここで、上記式における $R^2$ および $R^3$ は、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基などが例示でき、Mは、金属元素であり、好ましくはAl、Si、Ti、Zrであり、特にSiが好ましい。また、上記式におけるmは、金属元素Mの価数を示し、nは金属元素Mに付加するアルコキシ基の数を示す。

## 【0022】

上記式で示される化合物の中でも、加水分解可能な物質が好ましく、具体的にはメチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、テ

トラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどが好ましい。ところで、通常、上記低屈折層を形成する主成分と改質された有機／無機複合化合物粒子の加水分解縮合を効率よく進行させるには触媒が必要となる。触媒としては酸性触媒または塩基性触媒を用いることができる。酸性触媒としては、酢酸、塩酸、硝酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、プロピオン酸、しゅう酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸等が好適である。塩基性触媒としてはアンモニア、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の有機アミン化合物、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物などが好適である。

#### 【0023】

加水分解を進めるために必要な塗液のエイジング時間は塗液のpH、環境温湿度に依存するが、一般的に1時間以上である。

#### 【0024】

また、これらの、改質された有機／無機複合化合物粒子を固定せしめる成分は、水酸基を介して、有機化合物との直接結合を形成した有機／無機複合体を形成した状態で用いても良い。この場合の有機化合物としては特に限定されないが、アルキル系ポリマー、ウレタン結合を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、エーテル結合を有するポリマー、アクリル系のポリマーなどがあげられる。これらの中でも、透明性に優れる点から、アクリル系のポリマーが好ましい。

#### 【0025】

このようにして得られた低屈折材料を希釈してコーティングに用いる際の溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、プロピレングリコール等のアルコール類などが挙げられ、通常トルエンやメチルエチルケトンなどが使用されてきた。そして、トルエンやメチルエチルケトンでは、固形分濃度などを変更しても得られる低屈折率層の屈折率はほとんど変わらないが、特定の有機溶剤、すなわちコーティング液の反応させる際に必要となる水と混和できかつ沸点が100℃以上の有機溶剤を用いると、低屈折率層を構成する固形分の組成は同じでも、固形分濃度など塗液の組成を変更することによって得られる低屈折率層の屈折率を調整できることを見出したのが、第1の発明である。低屈折率層を構成する固形分の組成を変更させることなく、屈折率を調整できる利点は、さまざまな屈折率を単一の組成で対応できることから、容易に理解される。すなわち、低屈折率層は、単に屈折率が低ければよいと言うものではなく、形成される基材フィルムの屈折率に応じてそれぞれ振幅条件を満たす最適な屈折率があり、複数の基材フィルムに対して、複数の低屈折率層を形成する材料を用意しなくても、単一の組成で最適な屈折率に近い層が得られる利点は極めて大きい。このような屈折率を調整できる有機溶剤としては、水と可溶であるアルコール類、ケトン類、エーテル類が挙げられ、特にメチルイソブチルケトンが好ましい。有機溶剤の沸点が100℃未満であると、コーティング後の乾燥時に急激に溶媒が揮発して均一な空隙が得られないためか、屈折率に変化は見られない。また、コーティング後の乾燥時、気化熱による塗液温度の低下により空気中の水分を塗液中に一度巻き込んだ後に揮発すると、溶媒と水の揮発速度の勾配が形成されることで乾燥が不均一となり、塗膜内に大きな空隙が形成されて塗膜の透明性が低くなってしまうことがあるため、水に混和できかつ混和された後の溶媒の揮発速度差が小さい高沸点溶媒を用いるのが好ましい。

#### 【0026】

ところで、前述の通り、低屈折率層は、単に屈折率が低ければよいと言うものではなく、形成される基材フィルムの屈折率に応じて、それぞれ振幅条件を満たす最適な屈折率がある。したがって、基材フィルムがポリエチレンナフタレートフィルムの場合は、前述の特許文献4で提案されたような屈折率、すなわち、屈折率1.3以上の低屈折率層でも良

好な反射防止性能が得られるが、ポリエチレンテレフタレートフィルムやトリアセチルセルロースが基材フィルムの場合、良好な反射防止性能は望めなかった。そして、この問題を解決したのが、第2の本発明である。すなわち、前述の第1の本発明で屈折率を調整できることを見出し、特定の調整によって、従来では達成し得なかった低い屈折率、すなわち、屈折率1.10～1.29の低屈折率層を基材フィルムの表面に形成したのである。このような低い屈折率は、例えば、塗液中の固形分濃度を少なくしたり、水と混和できかつ沸点が100℃以上の有機溶剤の割合を増やしたり、またコーティング後の乾燥の際にコーティング膜内に残りやすい有機溶剤を選択することなどが挙げられる。このような観点から、水と混和できかつ沸点が100℃以上の有機溶剤は、コーティング液組成中の重量パーセントで70%以上、さらに80%以上、よりさらに90%以上、特に95%以上用いることが望ましい。これより添加量が少ない場合は乾燥時、低屈折層に空隙が形成されにくかったり、コーティング液中に存在するほかの溶剤の揮発時の対流によって乾燥時に低屈折層が白濁してしまう可能性がある。また塗工時の低屈折層を形成する固形分成分濃度は、0.5～10%の範囲、さらに0.5～5%の範囲にすることで、屈折率の調整が容易に実施できるようになるので好ましい。また、より屈折率を下げる観点から、固形分成分濃度は0.5～2%、特に0.5～1.8%が好ましい。この範囲以外では、得られる低屈折率層の厚みを十分な反射特性を有するために必要な厚みにあわせることが困難となる。

#### 【0027】

本発明における基材フィルムとしては、特に制限はないが、(メタ)アクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル及びこれらの共重合体やアミノ基エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボニル基等の官能基で一部変性した樹脂、トリアセチルセルロース(TAC)からなるフィルムが好適である。これらの基材フィルムのうち、機械特性や透明性の点からポリエステル(PET、PENおよびそれらの共重合体)フィルムおよびトリアセチルセルロース(TAC)が特に好ましい。また、低屈折率層の屈折率が1.29以下の場合、特にポリエチレンテレフタレートフィルムおよびトリアセチルセルロースが好ましい。基材フィルムの厚みは特に制限されないが、200μm以下が好ましい。200μmより厚い場合は剛性が強すぎて、得られた反射防止フィルムのディスプレイへの貼り付け時の取り扱いが困難である。

#### 【0028】

本発明の反射防止フィルムは、基材フィルムの片面にハードコート層を形成し、ハードコート層のさらに上に、またはハードコート層を形成していない側の基材フィルムの上に、低屈折率層を形成してもよい。ハードコート層としては、例えばシラン系、アクリルなどの有機化合物系および、それら材料系の複合化合物からなる系などがあげられる。硬化の形態としては熱硬化及び放射線硬化系があるが、特に放射線硬化系のハードコート層が好ましく、中でも紫外線(UV)硬化系のハードコート層が好ましく用いられる。

#### 【0029】

ハードコート層の形成に用いるUV硬化系組成物としては、例えば、ウレタン-アクリレート系、エポキシ-アクリレート系、ポリエステル-アクリレート系のUV硬化性組成物を用いることができる。またこれらハードコート層形成材料の中にはすべり性や硬さを出すために微粒子を添加することも可能である。ハードコート層を形成するには、基材フィルムの少なくとも片面上に組成物を塗布し、加熱、放射線(例えば紫外線)照射等により該組成物を硬化させればよい。

#### 【0030】

ハードコート層の厚みは、好ましくは0.5～10μm、さらに好ましくは1～5μmである。ハードコート層の厚みが下限未満であると十分なハードコート性が得られず、上限を超えるとブロッキングを起こしやすくなる場合がある。

#### 【0031】

本発明において、低屈折率層およびハードコート層を形成する際の塗布方法としては、任意の公知の方法が使用でき、例えばリップダイレクト法、コンマコーター法、スリットリバース法、ダイコーター法、グラビアロールコーター法、ブレードコーター法、スプレーコーター法、エアナイフコート法、ディップコート法、バーコーター法等が好ましく挙げられる。熱硬化性樹脂をバインダーとして用いた場合には、低屈折化合物の塗設はそれぞれを形成する成分を含む塗液を基材に塗布し、加熱乾燥させて塗膜を形成させる。加熱条件としては80～160℃で10～120秒間、特に100～150℃で20～60秒間が好ましい。UV硬化性樹脂またはEB硬化性樹脂をバインダーとして用いた場合には、一般的には予備乾燥を行った後、紫外線照射または電子線照射を行なう。

#### 【0032】

また、これらの基材フィルムに塗布する場合は、必要に応じて、密着性、塗工性を向上させるための予備処理として、二軸配向ポリエステルフィルム表面にコロナ放電処理、プラズマ放電処理などの物理的表面処理を施すか、または、製膜中または製膜後に有機樹脂系や無機樹脂系の塗料を塗布して塗膜密着層を形成する化学的表面処理を施すことが好ましい。塗膜密着層を形成した場合は、その上に塗工される低屈折層との干渉条件・振幅条件を満たすために材料の屈折率及び膜厚を注意して選ぶ必要がある。

#### 【実施例】

#### 【0033】

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の評価は以下のように行った。

##### (1) 反射率

紫外・可視分光光度計（島津製作所製、製品名UV-3101PC）を用い、波長550nmの光に対して、入射方向から5度の方向の絶対反射率を測定した。

##### (2) 低屈折率層の厚みおよび屈折率

低屈折率層の膜厚および屈折率は、反射分光膜厚計（大塚電子製、商品名「FE-3000」）によって、300～800nmの反射率を測定し、代表的な屈折率の波長分散の近似式として $n-k$  Cauchyの分散式を引用し、スペクトルの実測値とフィッティングさせることにより膜厚と屈折率を求めた。

##### (3) 基材フィルムの屈折率

基材フィルムの屈折率はアッペの屈折計によって測定し、フィルムの製膜方向と製膜方向および厚み方向に直交する方向との屈折率を平均した値、すなわち面内方向における屈折率を用いた。なお、ハードコートの膜厚は打点式の膜厚計にて測定した。

##### (4) 耐擦傷性

10円玉にスチールウール#0000番を均一に貼り付け、その上に加重50gをかけた10往復こすり、傷の付き方を目視にて観察した。判定としては

○・・・強い傷はつかない

◎・・・傷がつかない

#### 【0034】

##### [実施例1]

四つ口フラスコ内でイオン交換水179gにクエン酸1gを溶解させた液に、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン10gをゆっくりと添加し、全量投入後10分間の攪拌を行った。その溶液中に平均粒径60nmの中空シリカ粒IPA分散ゾル（固形分20%、触媒化成工業製）100gを攪拌しながら少量ずつ混合し、全量投入後液温を60℃に保ち2時間攪拌を行うことで粒子の表面処理を行った。処理後、エバポレーターを用いて溶媒を除いた後、窒素雰囲気下120℃で2時間の乾燥を行い。表面処理中空シリカ粒子（S-1）を約20g得た。

#### 【0035】

次にこのフラスコにメタノール900g、エタノール300g、イオン交換水550g、2重量%の濃度のアンモニア水50gを加えて1時間攪拌した後、さらにテトラメトキシシラン162g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン18gを加え、白濁

した液が透明になるまで6時間の攪拌を行って加水分解反応を進行させてコーティング前駆液 (A) を作成した。

#### 【0036】

t-ブチルメタクリレート 30 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 70 g、ブチルアクリレート 100 g を窒素雰囲気下 110℃ の温度に保った酢酸ブチル 200 g に滴下ロートを用いて混合した溶液に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 2 g を添加し、液を2時間加熱することで共重合を行いコーティング前駆液 (B) を得た。

#### 【0037】

次にコーティング前駆液 (A) 180 g に酢酸エチル 320 g、イソプロピルアルコール 160 g、レベリング剤としてシリコンオイルを 0.1 g 添加した溶液を3時間攪拌し、その溶液にコーティング前駆液 (B) 20 g を滴下ロートを用いて徐々に混合し、全量滴下後3時間攪拌を行い、固形分濃度 20% のコーティング主剤 (C) を得た。

#### 【0038】

コーティング主剤 (C) 5 g、メチルイソブチルケトン (以下、MIBK と称することがある。) 66.2 g、イソシアネート系硬化剤 0.12 g を混合して10分攪拌することで固形分濃度 1.5% のコーティング液 (D) を調整した。

#### 【0039】

コーティング液 (D) をマイヤーバーに基材フィルムの片面に塗工し、150℃ の温度下1分で乾燥・硬化反応させて低屈折率層を得た。その際、マイヤーバーの番手に、膜厚 110 nm になるように調整した。また、基材フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート (以下、PET と称することがある。) フィルム (帝人デュポンフィルム社製、商品名 O3PF8W-100) を用いた。用いた PET フィルムの面内平均屈折率は 1.65 であった。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

#### 【0040】

##### [実施例 2]

実施例 1 と同様に作成したコーティング主剤 (C) 5 g と MIBK 49.9 g、イソシアネート系硬化剤 0.12 g を混合して10分攪拌することで固形分濃度 2.0% のコーティング液 (E) を調整した。コーティング液 (E) をマイヤーバーにて塗工し、150℃ の温度下1分で乾燥・硬化反応させて低屈折率層を得た。なお、マイヤーバーの番手にて塗膜厚みを 102 nm に調整し、反射防止フィルムとしての最適化を行った。基材フィルムとしてはポリエチレンナフタレート (以下、PEN と称することがある。) フィルム (帝人デュポンフィルム社製、商品名 Q65-100) を用いた。用いた PEN フィルムの面内平均屈折率は 1.74 であった。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

#### 【0041】

##### [実施例 3]

フッ素化有機化合物によって修飾された中空シリカ粒子とシランカップリング剤とを主成分とする市販の低屈折率層形成用コーティング主剤 (F) (日本触媒 (株) 製、商品名 PX2-LR7) 5 g と MIBK 66.2 g、イソシアネート系硬化剤 0.12 g を混合して10分攪拌することで固形分濃度 1.5% のコーティング液 (G) を調整した。このコーティング液 (G) を、コーティング液 (D) の代わりに用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

#### 【0042】

##### [実施例 4]

フッ素化有機化合物によって修飾された中空シリカ粒子を含有し、シランカップリング剤を主成分とする低屈折率層形成用コーティング主剤 (F) (日本触媒 (株) 製、商品名 PX2-LR7) 5 g と MIBK 49.9 g、イソシアネート系硬化剤 0.12 g を混合して10分攪拌することで固形分濃度 2.0% のコーティング液 (H) を調整した。コーティング液 (H) をコーティング液 (D) の代わりに用い、かつ塗膜厚みを 110 nm に調整した以外は、実施例 2 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 3 】

## [実施例 5]

P E T フィルム（帝人デュポンフィルム社製、商品名 O 3 P F 8 W - 1 0 0）上に紫外線硬化型ハードコート（大日精化製、商品名：H C - 8）をマイヤーバーにて塗工し、溶媒乾燥後に低圧 U V ランプにて紫外線を照射し、厚さ約 5  $\mu$  m のハードコート層（H C）を形成した。得られたハードコートの屈折率は 1. 5 3 であった。このハードコート層が形成された基材フィルムを用い、かつハードコート層の上に低屈折率層を形成した以外は、実施例 3 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 4 】

## [実施例 6]

基材フィルムとして、厚さ 8 0  $\mu$  m のトリアセチルセルロース（T A C）フィルムを用いた以外は、実施例 3 と同様な操作を繰り返した。なお、T A C フィルムの面内平均屈折率は 1. 4 9 であった。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 5 】

## [比較例 1]

M I B K の代わりにトルエンを用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 6 】

## [比較例 2]

M I B K の代わりにトルエンを用いた以外は、実施例 2 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 7 】

## [比較例 3]

M I B K の代わりにメチルエチルケトン（以下、M E K と称することがある。）を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 8 】

## [比較例 4]

M I B K の代わりに M E K を用いた以外は、実施例 2 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 9 】

## [比較例 5]

M I B K の代わりにトルエンを用いた以外は、実施例 3 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 0 】

## [比較例 6]

M I B K の代わりにトルエンを用いた以外は、実施例 4 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 1 】

## [比較例 7]

M I B K の代わりに M E K を用いた以外は、実施例 3 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 2 】

## [比較例 8]

M I B K の代わりに M E K を用いた以外は、実施例 4 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 3 】

【表 1】

	コーティング 主剤	希釈溶媒	固形分 濃度 (%)	基材 フィルム	低屈折層 の屈折率	低屈折率層 の膜厚 / nm	反射率 %	耐擦傷性
実施例 1	主剤 (C)	MIBK	1.5	PET	1.27	108	0.1	○
実施例 2	主剤 (C)	MIBK	2	PEN	1.38	100	0.6	○
実施例 3	主剤 (F)	MIBK	1.5	PET	1.24	111	0.5	○
実施例 4	主剤 (F)	MIBK	2	PEN	1.35	102	0.2	○
実施例 5	主剤 (F)	MIBK	1.5	PET/HC	1.25	109	0.2	◎
実施例 6	主剤 (F)	MIBK	1.5	TAC	1.26	112	0.5	○
比較例 1	主剤 (C)	トルエン	1.5	PET	1.44	96	2.4	○
比較例 2	主剤 (C)	トルエン	2	PEN	1.43	98	1.4	○
比較例 3	主剤 (C)	MEK	1.5	PET	1.41	95	1.6	○
比較例 4	主剤 (C)	MEK	2	PEN	1.39	96	1.3	○
比較例 5	主剤 (F)	トルエン	1.5	PET	1.42	97	2.4	○
比較例 6	主剤 (F)	トルエン	2	PEN	1.45	99	1.4	○
比較例 7	主剤 (F)	MEK	1.5	PET	1.43	98	1.5	○
比較例 8	主剤 (F)	MEK	2	PEN	1.41	96	1.1	○

## 【0054】

実施例におけるコーティング溶液は特定の溶媒 (MIBK) を用いて固形分濃度を調整して希釈した際に異なる屈折率が得られることがわかる。またその効果を利用して、基材フィルムもしくは低屈折率層の下に設けられる層の屈折率に合わせて形成する低屈折率層の屈折率を変化させることで高性能な反射防止特性を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0055】

【図 1】 本発明の反射防止フィルムの層構成の一例を示す。

【図 2】 本発明の反射防止フィルムの層構成の他の例を示す。

## 【符号の説明】

## 【0056】

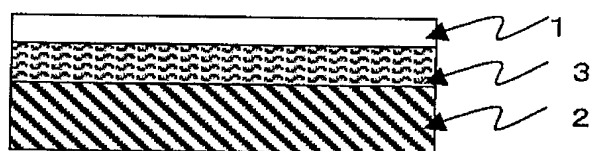
- 1 空隙を有する低屈折率層
- 2 基材フィルム
- 3 ハードコート層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】 同一のコーティング液を用いながら低屈折層の屈折率が調整でき、しかもより低屈折率の層を形成しうる反射防止フィルムの製造方法の提供。

【解決手段】 基材フィルムの片面に、有機／無機複合微粒子を、水と沸点100℃以上の水と混和できる有機溶剤にて希釈した塗液を塗布し、それを乾燥・硬化させて、層の内部及び表面に空隙を有する低屈折率層を形成する反射防止フィルムの製造方法、ならびに基材フィルムおよびその片面に形成された低屈折率層とからなり、該低屈折率層が、有機／無機複合微粒子とからなり、層の内部及び表面に空隙を有し、かつ屈折率が1.10～1.29の範囲にある反射防止フィルム。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 0 6 5 4 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 0 2 2 6 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 3 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目 1 番 1 号

氏 名

帝人デュポンフィルム株式会社